

UNIVERSITÉ DE PARIS — ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ANNÉE 1912 13

NUMÉRO 13

ACTION
des Sulfites alcalins
SUR LES
Acides éthyléniques

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le *Juin 1913*

PAR

Charles-Marc-Adolphe MOUCHEL-LA-FOSSE

Pharmacien de 1^{re} classe
Interne des Hôpitaux de Paris

JURY

MM. BOURQUELOT, *Président.*
MOUREU, *Professeur.*
BOUGAULT, *Agrégé.*

PARIS

OLLIER-HENRY, éditeur
26, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE (VI^e)

1913

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT EN PHARMACIE

ACTION

des Sulfites alcalins

SUR LES

Acides éthyléniques



THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juin 1913

PAR

Charles-Marc-Adolphe MOUCHEL-LA-FOSSE

Pharmacien de 1^{re} classe
Interne des Hôpitaux de Paris

JURY { MM. BOURQUELOT, *Président.*
 MOUREU, *Professeur.*
 BOUGAULT, *Agrégé.*

PARIS
OLLIER-HENRY, éditeur
26, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE (VI^e)

1913

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, O I.
BOURQUELOT, Assesseur, ✱, O I.
E. MUSSON, Secrétaire, ✱, O I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de
l'Institut, O, ✱, O I. Botanique générale.
VILLIERS, ✱, O I. Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, O I. Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✱, O I. Chimie minérale.
RADAIS, ✱, O I. Cryptogamie.
BÉHAL, O, ✱, O I. Chimie organique.
PERROT, ✱, O I. Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, O I. Zoologie.
BERTHELOT, O I. Physique.
GRIMBERT, ✱, O I. Chimie biologique.
MOUREU, Membre de
l'Institut, ✱, O I. Pharmacie chimique.
LEBEAU, O I. Toxicologie.
DELEPINÉ, O I. Minéralogie et Hydrologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O, ✱, O I.
Professeurs honoraires : MM. JUNGFLEISCH, O, ✱, O I.
et BOUCHARDAT, O, ✱, O I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, O I.		MM. GUÉRIN, O I.
VALEUR, O A.		GUÉGUEN, O I.
BOUGAULT, O I.		LUTZ, O I.
TASILLY, O I.		HÉRISSEY, O I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, O I.	Chimie générale.
COUSIN, O I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, O I.	Micrographie.
MOURLOT, O I.	Physique.
BARTHELAT, O I.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, O A.
Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, O I.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES PARENTS ET AMIS

A TOUS MES CAMARADES D'INTERNAT

LAENNEC..... 1909-1910

BRÉVANNES..... 1910-1911

— 1911-1912

— 1912-1913

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOURQUELOT

Membre de l'Académie de Médecine
Pharmacien chef de l'Hôpital Laënnec

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BOUGAULT

Pharmacien-chef de l'Hôpital Trousseau

A MONSIEUR LE DOCTEUR RENÉ MARIE

Médecin-chef de l'Hôpital de Brévannes

Hommage de respect et de reconnaissance

INTRODUCTION

En 1908, M. Bougault (1) ayant ajouté une solution de sulfite neutre de sodium à de l'acide benzoylacrylique ($C^6H^5 - CO - CH = CH - CO^2H$) constata qu'il se produisait une dissolution immédiate de l'acide, en donnant un dérivé sulfoné d'où il ne put que très difficilement régénérer dans la suite, l'acide benzoylacrylique. Il en était de même avec le bisulfite de sodium.

Il pensa alors que la réaction était due à la fixation de bisulfite de soude sur la liaison éthylénique.

A la suite de cette observation, il était intéressant de comparer la réaction des sulfites alcalins, sur les divers types d'acides éthyléniques, et de rechercher quelles conséquences immédiates, on pouvait tirer de cette réaction.

C'est ce que nous avons entrepris au cours de cette thèse.

(1) J. Bougault. *Ann. de Chim. et de Phys.* (8) xv, p. 299. 1908.

Nous avons divisé ce travail en deux parties.

Dans la première partie, nous repasserons en revue dans un premier chapitre l'historique des expériences entreprises avant nous sur la réaction des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques.

Au deuxième chapitre, nous indiquerons le mode opératoire employé pour suivre le processus de la réaction.

Dans le troisième chapitre nous ferons une étude complète de la réaction du sulfite de sodium et du bisulfite sur un acide éthylénique pris comme type (acide cinnamique).

Nous ferons ensuite au chapitre quatrième une étude comparative de la réaction sur divers acides éthyléniques appartenant à des classes différentes de la chimie organique en commençant par les plus simples et en allant successivement vers les plus compliqués.

La seconde partie sera subdivisée en deux chapitres.

Dans le premier nous examinerons les conséquences pratiques que l'on peut tirer de cette réaction pour séparer certains acides éthyléniques de certains acides saturés.

Dans le second nous étudierons les dérivés sulfonés obtenus par cette réaction, avec les sels que nous en avons formés.

Enfin un chapitre spécial sera réservé aux conclusions que l'on peut tirer de cette étude.

Qu'ils nous soit permis de remercier ici M. le professeur agrégé Bougault, qui après nous avoir indiqué ce travail, nous a souvent aidé de ses conseils.

Nous remercierons également notre ancien pharmacien-chef de l'Hôpital Laennec, M. le professeur BOURQUELOT qui a bien voulu accepter la présidence de notre thèse ; ainsi que M. le professeur MOUREU qui nous a accueilli avec bienveillance lorsque nous lui avons demandé d'être l'un de nos juges. Enfin nous prions également M. le docteur RENÉ MARIE, médecin-chef de l'hospice de Bévannes d'accepter nos sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il a mis son laboratoire à notre disposition pour effectuer nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

HISTORIQUE

L'action des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques a été peu étudiée jusqu'ici, bien que les premiers travaux effectués dans cette direction, soient déjà de date ancienne.

Ils sont dus principalement à Strecker et à ses élèves et visent surtout l'obtention des dérivés sulfonés.

Tous ont été faits de 1869 à 1871.

Les premiers en date sont ceux de Credner (1), élève de Strecker.

En faisant agir sur l'acide fumarique une solution

(1) B. Credner. — Inaugural dissertation ; Tübingen 1869 et Zeitschrift für Chemie ; 1870, p. 77.

de sulfite acide de potassium à l'ébullition, Credner constata la combinaison avec l'acide fumarique des éléments du bisulfite de potassium. A l'acide qu'il obtint, sous forme de sirop susceptible cependant de donner des cristaux dans le vide sulfurique, il donna la formule :



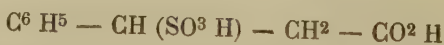
Il l'appela improprement d'ailleurs acide sulfofumarique. C'est plus exactement un acide succinique sulfoné.

Il en prépara un certain nombre de sels.

Vinrent ensuite les travaux de Valet.

Valet (1) appliqua la même réaction à l'acide Cinnamique. Il employait le sulfite neutre de potassium.

Il obtint un dérivé sulfoné de l'acide propionique auquel il attribua l'une des deux formules :



et plus vraisemblablement la première, car il n'obtint pas d'aldéhyde benzoïque dans l'oxydation de cet acide par le permanganate de potasse.

Messel (2) répéta avec l'acide maléique, les expériences de Credner et obtint un composé qu'il croit identique à l'acide sulfofumarique de ce dernier auteur. Il y a, en effet, beaucoup de chances pour qu'il en soit ainsi.

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLIV, p. 63 (1870).

(2) *Liebig's Annalen*, t. CLVII, p. 17 (1871).

Enfin Wieland (1), également sur les conseils de Strecker, fit une étude analogue avec les acides itaconique, citraconique et mésaconique. (Il appelle ces trois acides isomères, les acides pyrocitriques).

Il est à remarquer toutefois qu'au lieu d'employer le sulfite acide comme Credner, il emploie le sulfite neutre. L'avantage de cette substitution ne s'aperçoit pas, car comme nous le montrerons dans l'exposé qui va suivre, le bisulfite est plus avantageux pour la préparation des dérivés sulfonés.

Comme Credner, il obtint des acides mal définis, et prépara un certain nombre de leurs sels,

Citons encore comme travaux du même genre, mais s'adressant à une autre catégorie d'acides que celle qui va nous occuper ici, les recherches de M. Lasausse (2) dans la thèse que ce dernier soutint récemment à l'école Supérieure de Pharmacie de Paris.

Evidemment, beaucoup de dérivés sulfonés de la série acyclique et surtout de la série cyclique sont connus, mais ils sont obtenus par des procédés tout différents de celui employé par les auteurs cités plus haut, et que nous allons étudier avec plus de détail dans ce qui va suivre.

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLVII, p. 34 (1871)

(2) Ed. Lasausse. — Thèse pour l'obtention du grade de pharmacien supérieur. « Action des sulfites alcalins sur les acides acétyléniques et leurs éthers-sels » (Paris, décembre 1912).

CHAPITRE II

Procédés employés pour suivre le processus de la réaction des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques

La façon dont nous avons opéré au cours de ces travaux pour mettre en évidence la réaction des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques est la suivante :

L'on met dans un tube à essai d'une contenance d'environ 45 cmc, une certaine quantité de l'acide éthylénique à étudier, et en même temps une certaine quantité de solution de sulfite neutre de sodium additionné ou non suivant le cas, de bisulfite. On scelle le tube ainsi préparé à la lampe.

En même temps l'on prépare un autre tube, dit tube témoin, analogue au précédent mais contenant seulement les sulfites sans acides. On fait chauffer

ensemble les deux tubes au bain marie à niveau constant, à la température de l'ébullition.

Une certaine quantité des sulfites se combinera avec l'acide éthylénique, et cete quantité combinée, n'agira plus sur l'iode. On titre alors le sulfite restant dans les deux tubes au moyen d'une solution

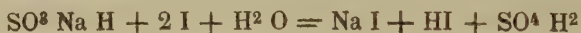
d'iode $\frac{N}{10}$ ou $\frac{N}{5}$. Il est évident que le tube

témoin contiendra plus de sulfite restant que le tube acide. On arrive ainsi à un dosage par différence de sulfite de soude restant dans les deux tubes, et cette différence correspond au sulfite de soude combiné.

La réaction sur laquelle on s'appuie est donc la suivante :



Si on emploie comme nous l'avons fait, aussi bien dans ce travail, du bisulfite au lieu de sulfite neutre la réaction est



Il est évident qu'il faut éviter dans l'un comme dans l'autre cas la formation d'acide sulfurique et d'acide iodhydrique, qui pourraient réagir sur l'iodure de potassium employé pour dissoudre l'iode, et ainsi occasionneraient des erreurs. Pour cela il suffit d'opérer le dosage en présence de bicarbonate de potasse.

Quoiqu'il en soit lorsque l'on a la quantité de sulfite combiné ce que l'on peut calculer en se rap-

pelant toutefois que 2 molécules d'iode correspondent à une molécule de sulfite, il est facile connaissant le poids moléculaire de l'acide éthylénique étudié d'en déduire la quantité d'acide combiné.

D'ailleurs le calcul à faire est très simple.

Si l'on a employé la solution d'iode $\frac{N}{5}$ puisqu'il faut

2 molécules d'iode pour 1 de sulfite et par conséquent 1 d'acide éthylénique (la réaction du sulfite sur l'acide éthylénique étant équimoléculaire, comme nous le verrons) ; il suffit de multiplier le nombre de centimètres cubes en différence entre le tube acide et le tube témoin

par le poids moléculaire de l'acide au $\frac{1}{10.000}$ pour avoir

le poids d'acide combiné ; et au $\frac{1}{20.000}$ si l'on a employé

la solution d'Iode $\frac{N}{10}$.

Soit un dosage d'acide cinnamique par exemple.

L'on a trouvé pour le tube témoin au dosage à l'iode $\frac{N}{5}$ que 56cc, étaient nécessaires pour saturer le sulfite ou le bisulfite restant.

Pour le tube acide l'on a trouvé qu'il n'en fallait que 50, la quantité d'acide combiné sera ainsi trouvée sachant que le poids moléculaire de l'acide cinnamique est 148 :

$$(56-50) \times 0,0148 = 0 \text{ gr. } 0888.$$

Les précautions à prendre au cours de ces dosages sont les suivantes : Il est nécessaire de prendre des

tubes ayant la même capacité une fois scellés ; l'air en effet qui se trouve enfermé avec la solution de sulfite agit sur cette solution et pourrait occasionner des erreurs plus ou moins graves suivant la différence qu'en contiennent chaque tube.

Si cette différence est faible le résultat peut être insignifiant, car nous avons calculé que l'oxygène contenu dans l'air à la pression normale et à la température de 15° pouvait influencer sur la solution de sulfite en sulfatant, suivant les conditions suivantes : Il faut

	N
6 cmc d'air environ pour correspondre à 1 cc. d'iode—	
	5

Or, en prenant des tubes à peu près pareils et mesurés avant les essais, l'on arrive au maximum à un écart de 2 cmc ; ce qui dans le dosage des acides éthyléniques amène des écarts peu considérables.

En outre il faut avoir soin si l'on effectue les dosages avant que les tubes n'aient chauffé trois heures, de faire un tube témoin pour chaque dosage, nous nous sommes en effet aperçu que la réaction de l'air sur le sulfite de soude en tube scellé demandait trois heures pour être complète. Passé trois heures un seul tube témoin suffit comme terme de comparaison pour tous les dosages ultérieurs faits avec la même solution de sulfite.

Dans nos essais nous avons opéré tantôt avec le sulfite neutre, tantôt avec le bisulfite de sodium.

Il importe de remarquer que lorsqu'on emploie le sulfite neutre, il est indispensable d'opérer avec

l'acide éthylénique libre ; et non avec son sel de sodium ; car dans ces conditions, il ne se ferait pas de combinaison. C'est en effet le bisulfite qui se fixe sur la liaison éthylénique ; il faut donc que ce sel préexiste dans le mélange en réaction, on qu'il puisse y prendre naissance, comme cela arrive dans l'emploi de l'acide éthylénique libre et du sulfite neutre, ainsi que l'indique l'équation suivante :



Quand on utilise le bisulfite de sodium, on peut opérer sur le sel de sodium de l'acide éthylénique ; encore faut-il veiller à ce que la solution reste acide et ne contienne pas par exemple un excès de carbonate de sodium susceptible de neutraliser le bisulfite qui doit toujours rester en excès.

La fixation du bisulfite de sodium sur la liaison éthylénique peut déjà se faire à froid ; mais dans ces conditions, elle est le plus souvent extrêmement lente (le cas de l'acide benzoylacrylique est une exception.)

Pour ce qui est de l'acide sulfureux il ne nous a donné de combinaison qu'avec l'acide benzoylacrylique et encore cette combinaison s'est elle effectuée avec beaucoup plus de difficulté que lorsqu'on emploie le bisulfite. Avec les autres acides nous n'avons pas eu de combinaison avec l'acide sulfureux.

Comme contrôle du dosage par l'iode, il est utile lorsque l'insolubilité dans l'eau de l'acide étudié le

permet de recueillir et de peser l'acide non combiné aux divers temps de la réaction.

On s'y prend de la façon suivante. Dans la liqueur sur laquelle on a pratiqué le dosage, on ajoute un excès d'acide chlorydrique, l'acide se précipite, on ajoute alors de l'éther qui dissout l'acide et après lavage de la solution éthérée et addition d'un peu de sulfite s'il s'est formé de l'iode dissous dans l'éther, on recueille par décantation la solution éthérée et on évapore cette solution à l'air libre. On dessèche l'acide formant le résidu, sur l'acide sulfurique et on le pèse.

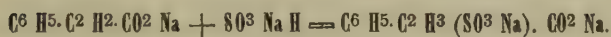
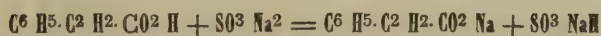
Le dérivé sulfoné qui a pris naissance par fixation du bisulfite sur la liaison éthylénique est très stable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, il ne peut donc gêner la séparation de l'acide organique non combiné, que l'on veut recueillir.

CHAPITRE III

Action des sulfites (neutre et acide) de sodium sur l'acide cinnamique

§ I. — L'étude que nous avons faite, M. BOUGAULT et moi, sur l'acide cinnamique pris comme type, conduirait aux mêmes résultats d'ensemble, si elle était effectuée avec un quelconque des acides éthyléniques, susceptibles de fixer le bisulfite de sodium sur sa double liaison.

La réaction qui se passe entre le sulfite neutre de sodium et l'acide cinnamique peut s'exprimer par les équations :



On se rend compte par ces équations que la quantité de bisulfite qui se forme est toujours rigoureu-

sement équivalente à la quantité d'acide cinnamique employé, puisque c'est ce dernier acide qui, en agissant sur le sulfite neutre donne naissance au bisulfite.

On peut donc ajouter un excès de sulfite neutre sans que les masses actives cessent d'être moléculairement équivalentes (1).

Nous nous sommes proposés de vérifier pour la réaction qui nous intéresse ici la formule de GULDBERG et WAAGE ; pour les réactions bimoléculaires, dans le cas où les deux composés réagissent équimoléculairement.

Cette formule est la suivante :

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Dans laquelle K représente le coefficient de vitesse à la quantité de chaque substance mise en jeu et x la quantité de substance combinée au bout du temps t.

Avec M. Bougault (2) nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons préparé une série de tubes à essais contenant chacun 0 gr. 500 d'acide cinnamique, 1 gr. 500 de sulfite neutre de sodium et 15 cmc d'eau.

(1) A la vérité, comme nous le verrons, un excès de sulfite neutre n'est pas indifférent ; mais cet excès modifie seulement le facteur de vitesse, il agit comme agent physique et non comme agent chimique, et nous verrons que d'autres sels neutres se comportent de même.

(2) *Journal de Pharm. et de Chim.* (7) VII, p. 478. 1913,

Ces tubes fermés au bec Bunsen sont chauffés au bain-marie bouillant, pendant des temps variables; on dose après des temps connus, la quantité d'acide cinnamique non combiné. Pour cela après ouverture du tube, on additionne son contenu de 5 à 6 cmc d'acide chlorydrique, on agite à deux reprises avec de l'éther dans une ampoule à décantation et en employant les précautions d'usage.

Finalement, on évapore l'éther et on pèse l'acide cinnamique recueilli, puis on déduit de 0 gr. 500 pour avoir la quantité d'acide entrée en réaction au temps fixé.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

Dans ce tableau K représente le coefficient de vitesse, tel qu'on l'obtient d'après la théorie de Guldberg et Waage et par application de cette théorie à la réaction qui nous intéresse.

DURÉE du Chauffage	QUANTITÉ d'acide combiné	VALEUR DE K.
15'	0 gr. 105	0,0354
30'	0 — 165	0,0328
45'	0 — 205	0,0309
1 heure	0 — 240	0,0308
1 h. 1/2	0 — 295	0,0319
2 h.	0 — 327	0,0315
2 h. 1/2	0 — 354	0,0309
3 h.	0 — 369	0,0313
4 h.	0 — 394	0,0310
8 h.	0 — 442	0,0317

On voit que sauf une irrégularité au début ; la constance du coefficient K est très satisfaisante ; les petites différences constatées peuvent s'expliquer par des erreurs d'expérience.

La réaction étudiée est donc nettement bimoléculaire.

Dans les conditions où nous avons opéré, le processus est très lent, la vitesse décroissant rapidement, et tendant vers zéro au fur et à mesure que la réaction s'achève. Il est facile en appliquant la formule de Guldberg et Waage et adoptant pour K la valeur moyenne trouvée 0,0310, de calculer au bout de combien de temps, dans les conditions précédentes, il resterait encore 0. gr. 001 d'acide cinnamique non combiné : On trouve 3.210 heures.

Une telle lenteur rendrait la réaction impraticable pour les applications analytiques, mais il est facile d'augmenter la vitesse de la réaction en augmentant le produit des masses actives par l'emploi d'un excès (non pas de sulfite neutre), mais de bisulfite de sodium.

En effet, l'expérience nous a montré qu'à proportion égale le bisulfite agit plus rapidement que le sulfite neutre. Nous avons fait une série d'expériences avec des tubes contenant 0 gr. 50 d'acide cinnamique 0 gr. 70 de sulfite de soude et 20 cmc d'eau ; mais dans certains tubes nous avons, pour augmenter la quantité de bisulfite, ajouté quatre gouttes d'acide acétique cristallisable. Les tubes dans lesquels cet acide acétique avait été ajouté, ont eu dans un

temps égal beaucoup plus d'acide cinnamique combiné que les tubes dans lesquels il n'y avait pas eu d'acide acétique. C'est ce que montre le tableau ci-après :

Quantité d'acide cinnamique dans chaque tube : 0 gr. 50		
— de sulfite de soude neutre..... 0 gr. 70		
— d'eau distillée..... 20 cmc.		
TEMPS de CHAUFFAGE	QUANTITÉ D'ACIDE CINNAMIQUE COMBINÉ	
	Tubes sans acide acétique	Tubes avec 4 gouttes d'acide acétique
15'	0 gr 0177	0 gr 034
30'	0 0488	0 0941
1 heure	0 0725	0 185
2 heures	0 1924	0 2915
3 heures	0 2604	0 330

§ 2. — **Action des sels neutres sur la vitesse de la réaction.** — Nous avons reconnu, au cours des opérations précédentes, que l'emploi d'un excès de sulfite neutre de sodium augmentait la vitesse de la réaction. Cela ne peut tenir à une augmentation des masses actives puisque, comme nous l'avons expliqué plus haut, c'est la quantité d'acide cinnamique qui règle la quantité de bisulfite mis en jeu, et que ces deux quantités ne peuvent être qu'équimoléculaires.

Nous nous en sommes assurés, M. Bougault et moi, par les expériences suivantes, où nous avons

employé. avec les mêmes proportions d'acide cinnamique que ci-dessus, une quantité moindre de sulfite neutre de sodium (mais toujours supérieure moléculairement à celle de l'acide cinnamique).

Quatre tubes à essai contenant chacun : 0 gr. 500 d'acide cinnamique, 1 gr. de sulfite neutre de sodium et 15 cmc. d'eau, ont été fermés à la lampe, puis plongés dans l'eau bouillante.

Les dosages d'acide combiné ont été effectués comme ci-dessus après des temps de chauffage variables ; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

DURÉE du Chauffage	QUANTITÉ d'Acide combiné	VALEUR de K
15'.....	0 gr. 091	0,0298
30'.....	0 gr. 155	0,0299
1 heure	0 gr. 225	0,0272
3 h. 1/2.....	0 gr. 370	0,0271

On voit que si la valeur de K est différente de celle du premier tableau, elle est néanmoins constante aux différents temps de réaction et que le processus est toujours celui d'une réaction bi-moléculaire dont les deux facteurs réagissent avec des masses équivalentes.

L'excès de sulfite de sodium agit donc physique-

ment et non chimiquement. S'il en est ainsi, d'autres sels neutres peuvent produire des effets analogues, c'est ce que les expériences suivantes viennent confirmer.

Nous avons préparé, M. Bougault et moi, six tubes à essai contenant chacun : 0 g. 500 d'acide cinnamique, 1 g. 500 de sulfite neutre de sodium et 15 cmc d'eau.

Le n° 1 sert de témoin. Le n° 2 contient en outre 2 g 92 de chlorure de sodium, le n° 3, 3 g 72 de chlorure de potassium, le n° 4, 5 g 05 d'azotate de potassium, le n° 5, 2 g 67 de chlorure d'ammonium, le n° 6 4 g 90 de bromure d'ammonium. Les quantités des différents sels neutres employés sont entre elles comme leurs poids moléculaires.

Les tubes étant chauffés au bain-marie bouillant, pendant 1 heure et demie, on trouve pour les quantités d'acide cinnamique combiné les chiffres suivants :

N° d'Ordre des Tubes	Quantité d'acide combiné
1. (Témoin).....	3 gr. 295
2. (Na Cl).....	0 gr. 373
3. (K Cl).....	0 gr. 378
4. (Az O ³ K).....	0 gr. 362
5. (Az H ⁴ Cl)	0 gr. 470
6. (Az H ⁴ Br).....	0 gr. 479

Ces résultats montrent clairement que ces sels neutres ont agi dans le même mode que l'excès de

sulfite neutre de sodium des expériences précédentes. c'est-à-dire ont augmenté la vitesse de la réaction. Les sels de sodium et de potassium pris en quantités équimoléculaires, paraissent s'équivaloir ; mais les sels d'ammonium, également équivalents entre eux au même point de vue, sont plus favorisants que les sels de potassium et de sodium.

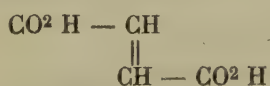
CHAPITRE IV

Action comparative du sulfite neutre de sodium sur divers acides éthyléniques

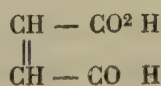
Nous avons étudié l'action du sulfite de soude sur divers acides éthyléniques. Tous les acides éthyléniques ne réagissent pas avec la même vitesse sur le sulfite de soude. Certains s'y combinent très rapidement, d'autres au contraire sont beaucoup plus lents à réagir. C'est cette étude que nous allons aborder maintenant à un titre purement comparatif.

§ 1. — Action du sulfite de soude sur certains acides éthyléniques de la série grasse.

1° Acide fumarique et acide maléique. Ces deux acides sont isomères. On est convenu de leur donner les formules suivantes :



Acide fumarique.



Acide maléique.

Leurs poids moléculaires d'après les formules sont de 116.

Leur différence dans la façon d'inscrire la formule a pour but de marquer les différences de position dans l'espace des groupements CO^2H par rapport aux groupements CH , aussi les appelle-t-on encore acide buténoïque trans pour l'acide fumarique et acide buténoïque cis pour l'acide maléique. L'acide fumarique se sublime sans fondre à 200° ; l'acide maléique fond à 130° . Leur réaction avec le sulfite de soude ne peut les différencier, tous les deux se combinent facilement avec ce corps. Nous avons préparé des tubes contenant 20 cmc d'eau, 0 gr 200 d'acide fumarique dans les uns, tandis que les autres contenaient la même quantité d'acide maléique. Ces tubes scellés en même temps que des tubes témoins contenant simplement le sulfite de soude et l'eau, sans acides ont été plongés dans l'eau bouillante.

Au bout de 3 heures de chauffage, nous avons dosé à l'iode la quantité de sulfite en excès dans les tubes témoins par rapport à celle restant dans les tubes acides.

Cet excès correspondait à 17 cmc. d'iode N/5 pour l'acide fumarique et à 17 cmc 2 pour l'acide maléique. Si on effectue le calcul, sachant comme nous l'avons dit précédemment que 1 cmc d'iode N/5 correspond pour chaque acide à 0 g 0116 d'acide combiné, nous trouvons pour l'acide fumarique

$$17 \times 0,0116 = 0,1972 \text{ d'acide combiné.}$$

et pour l'acide maléique :

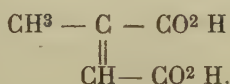
$$17,2 \times 0,0116 = 0,1995 \text{ d'acide combiné.}$$

Ces deux corps se combinent donc très facilement avec le sulfite neutre de sodium.

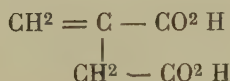
Nous avons alors essayé, étant donné cette facilité avec laquelle ils se combinaient, de voir si à la température ordinaire la combinaison se faisait par simple solution dans le sulfite neutre de sodium comme c'était le cas de l'acide benzoylacrylique. Il n'en est rien, une fois les acides dissous, le dosage nous a montré qu'il n'en était pas encore entré en réaction.

2° *Acids Citraconique et Itaconique.* — Ces deux acides qui proviennent d'une deshydratation assez intense de l'acide citrique, ont pour formule brute $C^6 H_6 O^4$. Ils sont donc également isomères et ont pour poids moléculaire 142.

On attribue à l'acide Citraconique la formule :



tandis que l'acide itaconique aurait la formule suivante :



Tous les deux se combinent avec la plus grande facilité au sulfite neutre de sodium.

En tubes scellés contenant 0 gr. 20 d'acide, 2 gr. de sulfite neutre de sodium et 20 cmc. d'eau, la combinaison paraît complète au bout de trois heures de chauffage au bain marie.

Nous avons en effet dans ces conditions retrouvé au dosage comme quantité d'acide combiné, sur les 0 gr. 20 d'acide employé : Pour l'acide citraconique 0 gr. 1976 et pour l'acide itaconique 0 gr. 1989.

Nous avons voulu savoir en mettant une quantité à peu près équimoléculaire de sulfite et d'acide en réaction quel était celui des deux dont la combinaison était la plus facile.

Le tableau suivant donnera les résultats de cette expérience :

Tube-témoin dosé au bout de 4 heures de chauffage.
Le sulfite restant correspond à 27 cc 2 d'Iode N/10.
Quantité d'acide employée : 0 gr. 20.

ACIDE CITRACONIQUE			ACIDE ITACONIQUE		
Temps de Chauffage	Sulfite res- tant. Corresp. à cc I N/10	Acide combiné	Temps de Chauffage	Sulfite res- tant. Corresp. à cc I N/10	Acide combiné
	CC	GR.		CC	GR.
1 h.	19,2	0,052	1 h.	8,4	0,1222
2 h.	14,2	0,0845	2 h.	5,4	0,1417
3 h.	11 »	0,1053	3 h.	3,6	0,1534
4h.	8,3	0,12285	4 h.	3,2	0,156

D'après ces résultats, il semble falloir conclure que contrairement à ce qui se passe avec les autres acides que nous avons étudiés, c'est celui qui possède ses fonctions éthyléniques, le plus loin de ses fonctions acides, c'est-à-dire l'acide itaconique qui

se combine le plus rapidement avec le sulfite neutre de sodium.

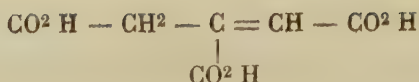
Une seconde série d'expériences poussée au delà de la quatrième heure, et en employant une quantité de sulfite de soude légèrement supérieure à la quantité théorique, nous a donné les mêmes résultats, bien que l'écart soit un peu moindre.

Sur 0 g. 10 de chaque acide, nous avons trouvé comme quantité combinée, par comparaison avec un tube témoin :

	Acide Citraconique	Acide Itaconique
4 heures de chauffage.	0 ^g 0805	0 ^g 09425
5 — — —	0 0890	0 0948
6 — — —	0 0903	0 09685

Comme on peut le voir là aussi, le sulfite en excès active la réaction, puisque dans les essais mentionnés plus haut, la réaction était à peu près complète au bout de 3 heures avec 2 gr. de sulfite pour 0 gr. 20 d'acide, tandis qu'avec une quantité à peu près équimoléculaire de sulfite et d'acide, elle n'est pas encore absolument complète au bout de 6 heures de chauffage.

3° *Acide Aconitique.* — Cet acide qui se trouve à l'état de sel dans certaines plantes comme divers aconits, et le symphitum consolida notamment s'obtient aussi par l'action déshydratante de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. Il possède la formule suivante :



Il a donc une fonction éthyénique et trois fonctions acides. Son poids moléculaire est 174. Ce corps est assez fortement acide et devrait se combiner très facilement au sulfite neutre de soude.

Mais il se produit ici une assez curieuse anomalie. Au début, la combinaison se fait assez rapidement. Ainsi avec 20 cmc. d'une solution de sulfite de soude à 1/10 nous sommes arrivés au bout de 7 heures de chauffage au bain marie à 100° à combiner 0 gr. 12 d'acide sur 0 gr. 20, mais alors au bout de ce temps, la combinaison devient excessivement lente, et semble même s'arrêter, car au bout de 15 heures de chauffage dans les mêmes conditions, nous n'avons pu obtenir que 0 gr. 1218 d'acide combiné, c'est-à-dire sensiblement la même quantité qu'au bout de 7 heures de chauffage.

Peut-être se produit-il ici une réaction secondaire, hydratante sans doute, qui transformerait une partie de l'acide aconitique en acide saturé.

Nous avons en effet diminué dans une seconde expérience la quantité de sulfite de soude, dans le but de diminuer par conséquent son action hydratante, et nous avons alors fait chauffer l'acide aconitique pendant 25 heures avec une solution de sulfite de soude neutre au 1/15, dans ces conditions la quantité combinée a atteint 0 gr. 149 sur 0 gr. 20.

§ II. **Action du sulfite de soude sur certains acides éthyléniques de la série Aromatique.** —

Avec les acides aromatiques, la combinaison semble être d'autant plus facile que les acides possèdent davantage de groupements électronégatifs, et que la fonction éthylénique est plus rapprochée de ces groupements. Il faut noter cependant que le sulfite de soude semble se combiner plus facilement lorsque la liaison éthylénique est située dans une chaîne latérale que sur un noyau. Dans les acides que nous avons étudiés qui possèdent un noyau benzénique, le sulfite de soude ne semble pas se fixer sur ce noyau.

1° *Acide Cinnamique.* — Nous avons étudié cet acide précédemment, et comme nous l'avons vu, le sulfite neutre de sodium s'y combine. Au point de vue comparatif avec les autres acides, avec 20cc

d'une solution de sulfite de sodium a $\frac{1}{10}$ on arrive

pour 0 g. 20 d'acide à une combinaison à peu près complète après 15 heures de chauffage au bain-marie à niveau constant.

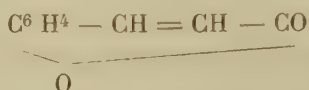
Le tube témoin (sans acide) ; avait exigé 68cc d'iode N
— pour amener la saturation du sulfite restant, le tube

5
l'acide en avait exigé seulement 54cc,7. On a donc
 $(68-54,7) \times 0,0148 = 0,19684$ d'acide combiné sur 0,20.

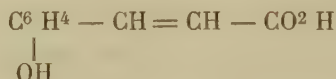
2° *Coumarine.* — La coumarine produit naturel que l'on trouve dans le mélilot, la Fève Tonka, le

Faham et que l'on prépare surtout synthétiquement par l'action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétate de sodium et l'anhydride acétique n'est pas à proprement parler un acide éthylénique.

Elle possède en effet la formule suivante :



Mais on peut la considérer comme l'anhydride interne de l'acide coumarique qui lui a pour formule



La coumarine a pour poids moléculaire 145.

Comme nous le verrons plus loin à l'étude du dérivé sulfoné, la réaction se passe comme si l'on avait affaire à l'acide coumarique, le sulfite de soude devant agir comme hydratant et transformer la coumarine en acide coumarique puis sulfoner ensuite cet acide.

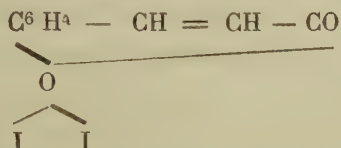
Quoiqu'il en soit la combinaison de ce corps avec le sulfite neutre de sodium se produit un peu plus facilement que la combinaison de l'acide cinnamique.

Au bout de 12 heures de chauffage avec 20 cmc
d'une solution de sulfite de soude neutre à $\frac{1}{10}$ nous
avons pu obtenir 0 g. 1971 de coumarine combinée
sur 0 g. 20.

Dans l'étude de cette réaction, nous avons consta-

té une petite particularité : Si l'on fait le dosage du sulfite libre par l'iode, avant que toute la coumarine ne soit combinée, le terme de la réaction, est assez difficile à saisir, la liqueur prend en effet dès le début une coloration jaunâtre qui disparaît seulement au bout de quelques minutes.

Cette coloration peut faire croire que tout le sulfite de soude se trouve saturé, en réalité, il n'en est rien. Cette coloration serait peut être due à la formation d'un corps iodé par fixation de l'iode sur la coumarine, Ce corps aurait pour formule :



et l'iode dans ce cas serait fixé d'une façon peu stable.

Nous avons pu d'ailleurs mettre ce corps en évidence. Il suffit d'abandonner quelques cristaux de coumarine dans une solution iodo-iodurée assez concentrée pendant quelques jours. Il se forme alors des aiguilles qui recueillies et séchées sur un papier filtre ont une belle coloration vert-mordorée.

Ce corps est très peu stable, il est soluble dans l'eau, en donnant une coloration jaunâtre analogue à celle signalée plus haut, mais si on agite l'eau avec du chloroforme celui-ci dissout tout l'iode en prenant une coloration violette.

3° Acide ϵ méthyl-cinnamique. Cet acide a pour formule :



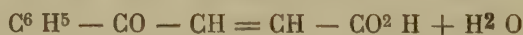
Sans doute parce que cet acide à son groupement éthylénique très rapproché de deux radicaux peu-électro-négatifs ($C^6 H^5$ et CH^3), il est assez difficile à combiner avec les sulfites alcalins.

Cependant la réaction n'est pas complètement négative. C'est ainsi qu'en chauffant toujours dans des conditions analogues aux précédentes, c'est-à-dire 2 gr. de sulfite neutre de sodium, 20 cmc d'eau et 0 gr, 20 de cet acide pendant 36 heures en présence d'un tube témoin, nous avons pu arriver à combiner 0 gr. 0776 d'acide,

Le tube témoin avait en effet exigé 63cc. 1 N/5 pour saturer l'excès de sulfite, le tube acide en avait exigé 58cc2, soit : $(63-58,2) \times 0,0162 = 0 \text{ gr. } 0776$.

L'acide non combiné précipité par l'acide chlorhydrique dans la liqueur ayant servi au dosage, puis dissous dans l'éther, a laissé après évaporation de l'éther et dessiccation à l'acide sulfurique, un résidu de 0 gr. 12, soit 0 gr, 1976 d'acide retrouvé sur 0 gr.20.

4° *Acide Benzoylacrylique.* — Cet acide nous a été fourni par M. Bougault avec une molécule d'eau d'hydratation. Dans ces conditions sa formule était :



et son poids moléculaire de 194. Anhydre le poids moléculaire est de 166. Contrairement au précédent, il possède sa fonction éthylénique entre deux radicaux très électro négatifs ($C O$ et $C O^2 H$) par conséquent

il devait être très combinable avec les sulfites alcalins.

Comme nous l'avons déjà dit, c'est de tous les acides que nous avons étudiés, le seul qui fixe instantanément et à la température ordinaire une molécule de sulfite neutre de sodium pour une molécule d'acide.

Aussitôt dissous dans la solution de sulfite neutre de soude, il se trouve entièrement combiné.

C'est l'observation de ce fait par M. Bougault qui nous a conduit à entreprendre ce travail.

Pour notre part nous avons fait dissoudre 0 gr. 20 de cet acide hydraté à une molécule d'eau ce qui correspond par le calcul à 0 gr. 181443 d'acide anhydre dans 20cc d'une solution de sulfite de soude assez faible.

Aussitôt que l'acide fut entré en dissolution, nous avons dosé le sulfite de soude en excès ; il a exigé 4 cc d'iode N/10.20 cmc de la même solution de sulfite de soude sans acide, avait exigé 24 cc 5 de la liqueur d'iode pour amener la saturation du sulfite.

Cela donne :

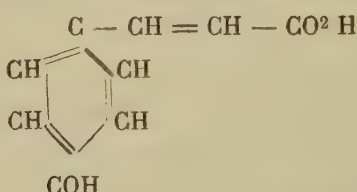
$$(24,5-4,5) \times \frac{0,0176}{2} = 0\text{ gr. } 176 \text{ de combinés sur } 0 \text{ gr. } 181443.$$

Dans une autre expérience, le chiffre trouvé a été au contraire un peu plus fort que ne l'exigeait la théorie.

Le dosage opéré sur 0 gr. 40 d'acide hydraté soit 0 gr. 362866 d'acide anhydre a donné comme quan-

tité d'acide combiné le chiffre de 0 gr. 36696, soit une erreur de manipulation d'environ 4 milligr. sur 362.

5° *Acide Paracoumarique*. — Cet acide qui répond à la formule :



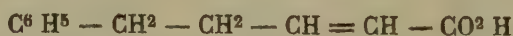
et est ainsi un acide phénol, existe à l'état naturel comme éther des divers aloérésinotannols dans un grand nombre d'aloès. C'est d'ailleurs de l'aloès que l'échantillon que nous avons étudié, a été retiré par M. Bougault.

Cet acide se combine à peu près aussi facilement avec le sulfite neutre de sodium que la coumarine elle-même, ce qui n'a d'ailleurs rien d'étonnant.

Nous en avons traité 0 gr. 20 par 20 cmc d'une solution de sulfite de soude à 1/10. Au bout de 12 heures de chauffage nous avons pu par le dosage établir qu'il y en avait 0 gr. 19516 de combinés.

Cet acide étant facilement retiré par l'éther d'une solution aqueuse, nous avons cherché à retrouver l'acide non combiné. Nous en avons trouvé des traces indosables.

6° *Acide phényl α⁶ Pentenoïque*. — Cet acide de formule



possède dans la chaîne des fonctions saturées à côté

du groupe éthylénique. Ces fonctions ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$) étant peu électro-négatives, il était à penser que la combinaison de cet acide avec le sulfite neutre de sodium serait moins facile que celles d'acides, comme l'acide cinnamique et l'acide paracoumarique.

L'expérience a très bien vérifié notre hypothèse. Nous avons effectué avec cet acide 4 dosages différents en employant toujours les mêmes proportions (20 c. c. d'eau, 2 gr. de sulfite neutre de sodium et 0 gr. 20 d'acide).

Le 1^{er} dosage après 5 heures de chauffage a donné comme acide combiné 0 gr 12848.

Le 2^{me} après 8 heures 0 gr. 14256.

Le 3^{me} après 13 heures 0 gr. 17420.

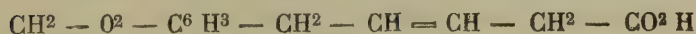
Au bout de 13 heures la réaction n'était donc pas complète.

Cet acide pouvant être facilement retiré par l'éther d'une solution aqueuse, nous avons effectué dans le deuxième essai, le dosage de l'acide non combiné.

Le poids de cet acide a été trouvé égal à 0 gr.052 ce qui fait que sur les 0 gr. 20 d'acide que nous avons fait entrer en réaction, nous en avons retrouvé dans cet essai ;

$$0\text{g } 14256 + 0\text{g } 052 = 0\text{g } 1456.$$

7. *Acide hydropipérique.* — Cet acide répond à la formule suivante :



Son poids moléculaire est de 220.

Il possède peu de groupements électronégatifs, et sa fonction éthylénique est éloignée de son radical acide : il devait donc se combiner difficilement au sulfite neutre de sodium.

L'expérience a là aussi démontré qu'il en était réellement ainsi.

Nous avons opéré toujours dans les mêmes conditions. (20 cmc d'eau, 2 grammes de sulfite neutre de sodium et 0 gr. 20 d'acide). Le premier tube scellé dosé au bout de sept heures de chauffage a eu son sulfite saturé par 64cc, 8 d'iode N/5.

Le deuxième au bout de 14 heures par 63cc, 6, le tube témoin par 67,8.

En effectuant les calculs, nous trouvons pour le premier tube :

$$(67,8 - 64,8) \times 0,0220 = 0,066 \text{ d'acide combiné.}$$

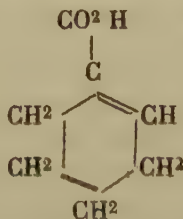
Pour le deuxième :

$$(67,8 - 63,6) \times 0,0220 = 0,0924.$$

L'acide non combiné, dosé dans le deuxième essai a été trouvé égal à 0 gr. 105. Soit :

$$0,0924 + 0,105 = 0,1974 \text{ d'acide retrouvé sur } 0,20.$$

8° *Acide Tétrahydrobenzoïque*. — Ce corps a pour formule :

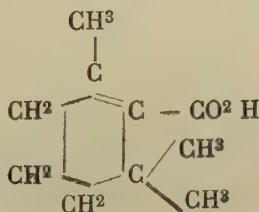


Il possède donc un noyau partiellement saturé d'hydrogène, et sa seule fonction éthyénique est sur le noyau.

Il se combine un peu avec le sulfite neutre de soude, mais cependant sa rapidité de combinaison n'est pas très grande. Nous sommes arrivés après 7 heures de chauffage, toujours dans les mêmes conditions que précédemment, à combiner 0 gr. 0567 de cet acide sur 0 gr. 20, soit environ un quart.

§ III. — **Acides ne réagissant pas sur le sulfite neutre de soude.** — Nous avons, au cours de nos expériences, rencontré deux acides ne réagissant pas sur le sulfite neutre de soude.

Le premier de ces acides, l'*Acide Cyclogèranique*, a pour formule :



Il possède sa fonction éthyénique sur un noyau partiellement saturé d'hydrogène, et est d'ailleurs un acide très faible.

La quantité de sulfite de soude libre a été la même dans le tube témoin que dans le tube acide, et cela même après 24 heures de chauffage dans des conditions identiques aux acides précédents.

Nous avons retrouvé par l'acide chlorhydrique et l'éther presque la totalité de cet acide non combiné.

2° *Acide Phényloxyecrotonique*.— Cet acide, auquel on attribue la formule suivante :



serait ainsi un acide alcool secondaire.

Il ne réagit pas non plus avec le sulfite neutre de soude, ce qui est une anomalie bizarre, étant donné qu'il est un acide assez énergique, beaucoup plus même que l'acide ϵ méthyl cinnamique qui, lui, on l'a vu, réagit sur le sulfite de soude.

D'autres acides encore ne se combinent pas au bisulfite de soude, ce sont en général des acides faibles ou des acides à longue chaîne aliphatique : acides undécylénique, oléique, etc.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Séparation d'acides éthyléniques et d'acides saturés

La réaction du bisulfite de sodium sur les acides éthyléniques, peut présenter un grand intérêt au point de vue de leur séparation dans des mélanges contenant des acides saturés ou des acides éthyléniques non susceptibles de fixer le bisulfite de sodium.

Les propriétés très spéciales des dérivés sulfonés obtenus avec les acides éthyléniques, en particulier leur grande solubilité dans l'eau et leur insolubilité dans l'éther, rend leur séparation facile d'avec les acides qui n'ont pas réagi avec le bisulfite.

§ I. — *Séparation de l'Acide Cinnamique et de l'Acide Benzoïque.* — En collaboration avec M. Bou-

GAULT, nous avons effectué l'essai suivant, Nous avons mélangé :

Acide Cinnamique..... 1 gr.

Acide Benzoïque..... 0 gr. 020

Ce mélange a été ajouté à 15 cmc. d'eau, 1 gr. 50 de sulfite neutre de sodium et 2 cmc. de solution commerciale de bisulfite de sodium ; le tout a été chauffé en tube scellé au bain-marie pendant 5 heures.

Au bout de ce temps, on a ouvert le tube, ajouté 6 cmc. d'acide chlorhydrique et agité à deux reprises avec de l'éther. Celui-ci, convenablement lavé, puis évaporé a laissé un résidu formé d'acide benzoïque pur fondant à 120° ; le résidu pesait 0 gr. 0195. On avait donc retrouvé pratiquement, la totalité de l'acide benzoïque engagé dans le mélange, et cela avec une précision que ne pourrait donner, pensons-nous, aucun autre procédé.

Nous avons effectué dans la suite d'autres essais de séparation de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique, en dosant à la fois les deux acides : l'acide cinnamique par le dosage du sulfite de soude qui s'y était combiné, et l'acide benzoïque dans la liqueur ayant servi à ce dosage et où nous l'avons précipité par l'acide chlorhydrique et repris par l'éther dans une ampoule à la décantation, puis lavé et évaporé.

Dans un de ces essais ayant porté sur 0 gr. 20 d'acide cinnamique et 0 gr. 15 d'acide benzoïque, nous avons retrouvé 0 gr. 1961 d'acide cinnamique et 0 gr. 145, d'acide benzoïque très pur.

Dans un autre essai, portant sur 0 gr. 20 d'acide cinnamique et 0 gr. 10 d'acide benzoïque, nous avons retrouvé 0 gr. 19864 d'acide cinnamique et 0 gr. 097 d'acide benzoïque.

Nous avons eu alors l'idée de séparer ces deux acides dans un échantillon de baume du Pérou, assez ancien d'ailleurs, prélevé à la pharmacie de l'Hospice de Brévannes (Seine-et-Oise).

La méthode que nous avons employée, assez grossière au point de vue de l'extraction des acides, ne peut nous donner la prétention d'avoir effectué un dosage du baume du Pérou mais nous avons eu simplement l'idée de faire un exercice en rapport avec notre travail.

Voici comment nous avons opéré.

30 grammes de Baume du Pérou ont été traités à l'ébullition par 10 cmc. de lessive de soude du Codex, de façon à saponifier les éthers benzoïque et cinnamique existant dans ce produit.

Nous avons filtré la liqueur alcaline et ensuite nous en avons précipité les acides par un excès d'acide chlorhydrique. Nous avons alors filtré de nouveau, et ce qui était sur le filtre a été traité par une solution de bicarbonate de soude. Les acides sont passés à l'état de sel de soude soluble et l'acide carbonique dégagé et en solution a précipité une certaine quantité de résine ; nous avons traité à trois reprises successivement par l'acide chlorhydrique et le bicarbonate de soude, pour enlever toute la résine.

Finalement, toute la liqueur acidifiée par l'acide

chlorhydrique a été porté dans une ampoule à décantation et agitée avec l'éther qui a dissous les acides précipités. Cet éther décanté, après lavage, a été évaporé à la température ordinaire et le résidu d'acides séché sur l'acide sulfurique a été pesé et trouvé égal à 1 gr. 63.

Nous avons alors trituré et mélangé au mortier ce résidu d'acides qui était légèrement jaunâtre, mais cependant assez bien cristallisé.

Nous avons prélevé 0 gr. 80 de ce mélange.

Celui-ci a été traité pendant 28 heures par du sulfite de soude additionné d'un peu de bisulfite, à la température de 100°.

Nous avons alors titré le sulfite combiné par comparaison avec un tube témoin, et le dosage rapporté à l'acide cinnamique a donné comme acide cinnamique combiné 0 gr. 2886.

L'acide n'ayant pas réagi sur le sulfite de soude, a été précipité par l'acide chlorhydrique et dissous dans l'éther. Cet éther a laissé un résidu d'acide égal à 0 gr. 495. Cet acide était d'ailleurs de l'acide benzoïque parfaitement pur, très bien cristallisé et fusible à + 120°.

Si nous additionnons les quantités d'acides retrouvés, à supposer toutefois, ce qui est probable, que l'acide était de l'acide cinnamique, nous retrouvons :

Acide cinnannique.	0 ^{gr} 2886
Acide benzoïque...	0 ^{gr} 495
Total...	0 ^{gr} 7836 d'acide
	retrouvés sur 0 ^{gr} 80.

2°. — *Séparation de l'acide cinnamique et de l'acide salicylique.* — Nous avons opéré comme précédemment en employant 0 g. 20 de chaque acide, nous avons chauffé pendant 8 heures.

Au dosage nous avons retrouvé 0 g. 1969 d'acide cinnamique. L'acide salicylique ne réagissant pas sur le sulfite neutre de soude a été précipité de la solution avant servi au dosage de l'acide cinnamique et redissous par l'éther.

Nous en avons retrouvé par évaporation de la solution étherée 0 g. 19. Cet acide bien que légèrement brun était très pur, très bien cristallisé et a donné toutes les réactions de l'acide salicylique.

3°. — *Séparation de la vanilline et de la coumarine.* — Ces deux corps peuvent parfois se trouver mélangés, le procédé par le sulfite de soude permet de les séparer assez facilement.

La coumarine on l'a vu, se combine facilement au bisulfite de soude, tant qu'à la vanilline, si elle se combine en raison de sa fonction aldéhydique, sa combinaison est peu stable et est détruite par l'iode, qui se trouve ainsi amené à réagir sur tout le sulfite, non combiné à l'acide cinnamique.

Nous avons toujours opéré de la même façon et après 11 heures de chauffage, nous avons retrouvé sur 0 g. 20, de chaque corps employé.

0 gr. 1962 de coumarine
et 0 gr. 195 de vanilline.

La vanilline dans ce cas a été retrouvée de la même façon que l'acide benzoïque dans les mélanges d'acide cinnamique.

CHAPITRE II

Application de la réaction du sulfite de soude sur les Acides Ethyléniques pour l'obtention des dérivés sulfonés

Nous avons utilisé la réaction des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques pour l'obtention des dérivés sulfonés.

Après avoir refait l'expérience de VALET, en faisant réagir du sulfite neutre de potassium sur de l'acide cinnamique, nous avons, par addition d'une quantité équimoléculaire d'acide acétique, fait cristalliser le sel acide de potassium de ce dérivé sulfoné.

Nous avons employé 30 gr. d'acide cinnamique, une quantité équimoléculaire de sulfite neutre de potassium et 300 cmc d'eau. Nous avons fait chauffer le tout dans un ballon auquel nous avons adapté un réfrigérant à reflux, pendant 42 heures. Au bout de ce temps, la solution filtrée a été additionnée de la quan-

un équimoléculaire d'acide acétique, et nous avons conservé le tout en lieu frais.

Le lendemain, nous avons constaté la présence de cristaux qui seraient des cristaux du sel acide de potassium du dérivé sulfoné de l'acide cinnamique.

Ce corps étant connu, nous n'avons pas insisté davantage.

§ I. — Dérivé sulfoné de l'acide Orthohydro-coumarique

1^{re} Préparation. — Pour obtenir le dérivé sulfoné de la coumarine, nous avons essayé d'isoler son sel acide de potassium de la même façon que nous avons isolé le même sel du dérivé sulfoné de l'acide cinnamique.

Malheureusement, en agissant comme précédemment, nous n'avons pas eu de cristallisation. Le sel acide de potassium obtenu dans ces conditions, en partant de la coumarine, est sans doute beaucoup plus soluble dans l'eau que celui que l'on peut obtenir en partant de l'acide cinnamique.

Après avoir fait chauffer dans un ballon d'une contenance d'environ 1.200 cmc pendant 15 heures, 30 gr. de coumarine et 45 gr. de sulfite de soude commercial avec 500 cmc d'eau et avoir bien bouché ce ballon, le liquide limpide dans lequel il n'y avait plus de coumarine apparente, a été traité par de la baryte, pour éliminer les sulfates introduits par notre sulfite. Nous avons ajouté cette baryte jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus de sulfate, ce dont nous

nous sommes assuré au moyen de prélèvements dans des tubes à essais.

Nous avons alors filtré le liquide, puis nous l'avons traité par de l'acétate neutre de plomb jusqu'à cessation de précipité. Nous avons ainsi achevé d'enlever les impuretés dues au sulfite, et le sulfite en excès lui-même, sans pour cela précipiter le dérivé sulfoné en solution.

Le liquide filtré de nouveau et contenant le dérivé sulfoné à l'état de sel de soude, et en outre de l'acétate de soude en petite quantité dû à la double décomposition entre l'acétate de plomb et les sels de soude restant, a été alors traité par la solution de sous acétate de plomb dite Extrait de Saturne.

Ce réactif contrairement à l'acétate neutre précipite les sels des dérivés sulfonés à l'état de sel de plomb.

Ce précipité recueilli et filtré à la trompe jusqu'à épuisement de l'eau, puis relavé et refiltré a été recueilli.

Nous l'avons ensuite délayé dans de l'eau distillée, et mis en suspension dans cet eau au moyen d'un mortier ; puis nous avons traité cette suspension par l'hydrogène sulfuré. Le dérivé sulfoné est alors entré en solution dans l'eau et il s'est précipité du sulfure de plomb.

Nous avons filtré la liqueur que nous avons évaporée d'abord au bain marie puis ensuite à l'étuve jusqu'à consistance sirupeuse. A ce moment nous

avons achevé l'évaporation de l'eau sur l'acide sulfurique dans le vide. Nous avons ainsi obtenu un dérivé sulfoné provenant de la coumarine.

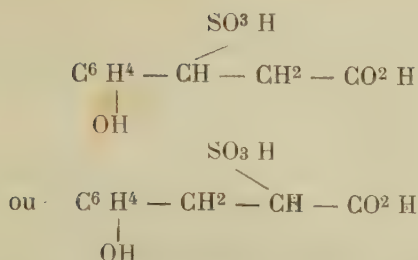
On peut dans cette préparation supprimer le traitement par la baryte, et employer directement l'acétate neutre de plomb pour précipiter toutes les impuretés, mais en opérant ainsi on introduit dans la liqueur davantage de sulfite de soude, or le sel de plomb formé dans la suite par addition d'extrait de saturne est assez soluble dans les solutions d'acétate de soude et on perd ainsi une partie du produit. On peut aussi dans cette opération remplacer le sulfite de soude par du sulfite de potasse.

2. Propriétés. — Le corps ainsi obtenu était assez bien cristallisé, fortement acide, légèrement rosé à la surface, d'une saveur amère et acide à la fois, sans aucune odeur.

Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Son point de fusion semble être vers 97° ou 98°. Il se sublime vers 130° en répandant une odeur de coumarine.

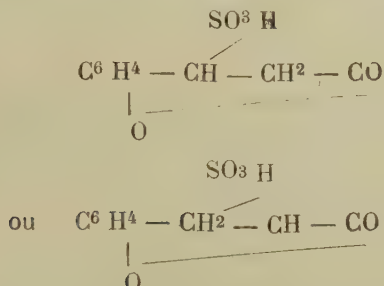
Malheureusement il n'était pas absolument pur, car il contenait des traces d'acide sulfurique, qui se reforme sans doute par l'action de l'air au cours des évaporations.

Le dosage acidimétrique opéré sur une partie très pure lui donnait comme poids moléculaire 243. Il semble qu'il faille lui attribuer la formule :



Dans ce cas il devrait avoir théoriquement comme poids moléculaire 246.

Il a ainsi deux fonctions acides, et serait le dérivé sulfoné de l'acide orthohydrocoumarique. Nous ne pensons pas qu'il faille lui attribuer la formule :



qui en ferait un dérivé sulfoné de la coumarine parce qu'il possédait une fonction phénol libre ; car avec le perchlorure de fer il donnait une coloration violette ; en outre son poids moléculaire est plus voisin de celui des corps des premières formules.

Il semblerait donc dans ce cas que le sulfite de soude agirait à la fois comme sulfonant et hydratant

3° Réactions. — Transformé en sel de sodium en le neutralisant par du carbonate de soude, ce sel a donné les réactions suivantes :

Par l'acétate de plomb aucun précipité, mais un léger louche occasionné par l'acide sulfurique à l'état de traces dans notre produit.

Par le sous-acétate de plomb, précipité abondant soluble dans un excès de réactif, soluble également dans l'acide acétique et les acétates alcalins.

Par le chlorure de baryum pas de précipité, mais un léger louche dû également aux traces d'acide sulfurique.

Par le chlorure de calcium, pas de précipité.

Par le sulfate de magnésie, pas de précipité.

Par le sulfate de zinc, le sulfate de cuivre et le bichlorure de mercure, il ne donne également pas de précipité.

Par le perchlorure de fer, grâce sans doute à la fonction phénol que nous lui supposons, il donne une belle coloration violet intense disparaissant par l'action de l'acide chlorhydrique.

Par le nitrate d'argent, il ne donne rien à froid, mais si l'on fait chauffer, il se produit un précipité noir d'argent métallique réduit.

Ce corps décolore en outre le permanganate à froid, à chaud il donne un précipité brun d'oxyde de manganèse ; la liqueur surnageante devient alors lilas, sans que cette coloration soit attribuable à un excès de permanganate.

Par l'acide azotique la solution prend lentement à froid une coloration lilas. A chaud la coloration est immédiate et devient même assez foncée.

Cette coloration que lui donnent les oxydants, est

d'ailleurs celle que prend cet acide orthohydrocoumarique sulfoné, lorsque il reste longtemps exposé à l'air.

Il est donc logique d'admettre que ce corps assez peu stable s'oxyde facilement en formant de l'acide sulfurique ; et que c'est cette facilité avec laquelle il s'oxyde qui en fait un réducteur assez énergique vis à vis du permanganate de potasse et du nitrate d'argent.

Sels du dérivé de l'acide orthohydro-coumarique.

— Nous avons préparé avec cet acide un certain nombre de sels :

Sel d'ammonium. Obtenu en neutralisant une solution de l'acide par de l'ammoniaque puis en évaporant.

Ce sel se présente en cristaux incolores, très solubles dans l'eau et fortement hygroscopiques. Il donne toutes les réactions de la base et de l'acide.

Pour ce qui est du sel de sodium, c'est sur lui que nous avons effectué toutes les réactions indiquées plus haut.

Sel de magnésium. — Obtenu par l'action de l'acide sur le carbonate de magnésie.

Se présente en cristaux incolores, très solubles dans l'eau. La magnésie s'y décèle par la formation de phosphate ammoniaco-magnésien, en ajoutant à la solution de ce sel du chlorhydrate d'ammoniaque et du phosphate de soude.

Sel de calcium. Obtenu par neutralisation de l'acide en solution par du carbonate de chaux.

Ce sel est soluble dans l'eau. Il ne s'est pas présenté cristallisé mais l'évaporation l'a laissé sous forme de de choux fleurs.

Nous y avons dosé le calcium à l'état de sulfate par addition au sel d'acide azotique, puis par reprise à l'acide sulfurique et évaporation de cet acide. Nous avons retrouvé à peu près la quantité théorique exigée en admettant pour l'acide la formule proposée, et en admettant qu'il possède 2 fonctions acides.

Ce sel donne toutes les réactions de l'acide et de la base.

Sel de zinc. — Obtenu par neutralisation de l'acide en solution par de l'oxyde zinc.

Corps blanchâtre cristallisé très soluble dans l'eau et hygroscopique. Cependant sa solution ne tarde pas à donner un précipité floconneux d'oxyde de zinc, soluble dans l'acide acétique, l'eau agirait donc ici comme une base.

Ce sel donne toutes les réactions du zinc et de l'acide orthohydrocoumarique. Il précipite directement par l'hydrogène sulfuré, comme les sels de zinc à acide organique.

Sel de Cuivre, — Obtenu par neutralisation de l'acide en solution par du carbonate de cuivre fraîchement préparé par l'action du carbonate de soude sur le sulfate de cuivre.

Ce sel est vert jaunâtre, peu cristallisé, très soluble dans l'eau ; donne aussi toutes les réactions du métal et de l'acide.

Sel de mercure. — Nous avons préparé ce sel en faisant réagir à chaud de l'oxyde jaune de mercure sur une solution de l'acide, on filtre après ébullition pour séparer l'excès d'oxyde de mercure. Presque immédiatement le sel s'est précipité, et la liqueur surnageante était devenue couleur lilas, l'oxyde de mercure ayant probablement agi comme oxydant.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau, mais fraîchement préparé, il s'y dissout en présence de certains sels neutres comme le chlorure de sodium, le salicylate de soude et le benzoate de soude. Plus ancien, il devient difficilement soluble, mais se dissout quand même facilement en présence d'acide chlorhydrique.

Les réactions du mercure n'y sont pas très nettes. Ainsi, il ne précipite pas par l'iodure de potassium, ni par les alcalis. Chauffé avec le sulfhydrate d'ammoniaque, il précipite cependant à l'état de sulfure de mercure.

A froid, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, le précipité de sulfure de mercure ne se forme qu'au bout de 30 minutes environ. Le mercure s'y retrouve cependant facilement par une lame de cuivre, sur laquelle, dans ce cas, il se dépose.

§ II. **Dérivé sulfoné de l'acide Benzoylacrylique.** — Se prépare d'une façon analogue au précédent, en employant l'acide benzoylacrylique. Dans ce cas, il n'y a pas à faire chauffer l'acide avec le sulfite de soude.

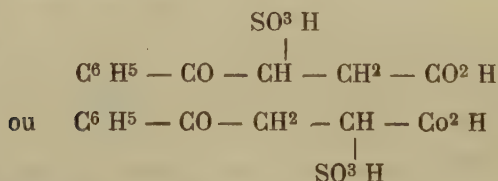
M. BOUGAULT ayant préparé une certaine quantité de ce corps, nous en a fourni un échantillon. Ce dérivé se présente sous une forme cristalline, il est très acide.

Comme le dérivé sulfoné de l'acide orthohydrocoumarique, il se décompose rapidement à l'air en formant de l'acide sulfurique. Il devient alors excessivement hygroscopique et tombe rapidement en déliquescence.

Nous avons éliminé l'acide sulfurique qu'il contenait, par de la baryte, jusqu'à cessation de précipité dans la solution et nous avons ensuite neutralisé par du carbonate de soude.

C'est donc sur le sel de sodium de ce dérivé sulfoné que nous avons opéré les réactions suivantes.

Il faut probablement attribuer à ce dérivé sulfoné la formule suivante :



d'après les théories énumérées au début de cet ouvrage.

Réactions. — Le sel de sodium de ce dérivé sulfoné a donné les réactions suivantes :

Avec le sous acétate de plomb, il a donné un précipité soluble dans l'acide acétique, les acétates alcalins et un peu soluble dans l'acétate neutre de plomb et un excès d'acétate basique. Avec le chlorure de baryum, pas de précipité ; il en est de même avec le

chlorure de calcium, les sels de cuivre, de magnésie et de zinc.

Comme le dérivé sulfoné précédent, ce corps est assez fortement réducteur. Il réduit dans les mêmes conditions le permanganate de potasse et le nitrate d'argent, avec cette différence toutefois que la liqueur reste incolore.

Il réduit en outre la bichlorure de mercure, en précipitant une poudre blanche que nous avons reconnu être un sel de mercure au minimum. Cette poudre est devenue noire sous l'action de l'ammoniaque ; mais la faible quantité qu'il y en avait ne nous a pas permis de l'identifier pour du calomel.

Ces propriétés réductrices lui donnent un caractère commun avec le dérivé sulfoné de l'acide hydroorthocoumarique. Ce qui le distingue néanmoins de ce dernier corps, c'est que ne possédant pas de fonction phénolique libre il est sans action sur le perchlorure de fer.

2° Sels du dérivé sulfoné de l'acide benzoylacrylique. — Outre le sel de sodium, nous avons préparé avec ce dérivé sulfoné deux autres sels.

Sel de zinc. — Obtenu en traitant l'acide en solution par de l'oxyde de zinc. On fait bouillir, on sépare par filtration l'oxyde de zinc en excès, et on évapore la liqueur.

Sel très bien cristallisé, très soluble dans l'eau, donne les réactions du métal et de l'acide.

Sel de magnésium. — Obtenu en traitant à froid

la solution de l'acide par du carbonate de magnésie.

La liqueur filtrée pour séparer l'excès de carbonate de magnésie a alors été chauffée. Il s'est produit à ce moment une réaction bizarre ; tout le sel a précipité, lorsque le liquide a commencé à bouillir.

Le sel ainsi obtenu à l'état amorphe, est insoluble dans l'eau, il s'y dissout en présence d'une goutte ou deux d'acide chlorhydrique et donne alors les réactions de la magnésie.

Le sel de magnésie de cet acide est donc un peu différent du sel de magnésie obtenue avec le dérivé sulfoné de l'acide orthohydrocoumarique qui, lui, n'a pas précipité à l'ébullition.

CONCLUSIONS

De tout ce travail, il nous semble falloir tirer les conclusions suivantes :

I. — La plupart des acides éthyléniques se combinent avec les sulfites alcalins en fixant une molécule de bisulfite alcalin sur leur fonction éthylénique, et en donnant ainsi un corps où la fonction éthylénique est remplacée par une fonction saturée.

Cette réaction paraît devoir être équimoléculaire, une molécule de bisulfite se fixant sur une molécule d'acide et répondre ainsi à la formule du coefficient de vitesse indiqué par Gulberg et Waage sur les réactions bimoléculaires dans le cas où les deux composés réagissent équimoléculairement.

Cette réaction se produit aussi bien avec les acides cycliques qu'avec les acides acycliques.

2° La fixation du bisulfite alcalin sur leur molécule est d'autant plus facile et rapide que les acides

éthyléniques employés sont plus énergiques et contiennent plus de groupements électronégatifs.

Ainsi l'acide benzoylacrylique réagit instantanément à froid. Les acides fumarique maléique, itaconique et citraconique réagissent assez rapidement à chaud. L'acide paracoumarique et la coumarine fixent plus facilement le bisulfite de soude que l'acide cinnamique et ce dernier plus facilement que son homologue l'acide ^c méthylcinnamique.

3° Il faut signaler cependant que certains acides éthyléniques ne réagissent pas. L'acide phényloxy-crotonique, par exemple, ne fixe pas le bisulfite, ce qui est d'ailleurs assez étonnant. L'acide cyclogérannique, qui est un acide faible ne se combine pas davantage, de même que les acides undécylénique et oléique.

4° Les acides sulfonés obtenus sont tous très solubles dans l'eau, même lorsqu'ils dérivent d'acides insolubles, et l'on n'en régénère point facilement l'acide primitif.

Tant qu'aux acides saturés, ils restent inaltérés dans les conditions où nous avons opéré, et on peut facilement les retirer du mélange s'ils sont plus solubles dans l'éther que dans l'eau.

II. — Conséquences analytiques. — Au point de vue des applications analytiques, cette méthode semble excellente pour séparer un acide éthylénique d'un acide saturé.

Elle est supérieure à la méthode qui consiste à les

séparer par des dissolvants appropriés puisqu'elle fait entrer l'acide éthylénique, dans une combinaison où il perd tous ses caractères analytiques primitifs, pour en prendre de tout à fait différents ; alors que l'acide saturé conserve toujours les mêmes caractères.

Dans ce cas :

1° On peut titrer approximativement un acide éthylénique (parmi ceux qui réagissent sur le bisulfite de sodium) à l'état de mélange avec des acides saturés.

On chauffe une partie du mélange avec une solution de sulfite de soude et l'on titre après un temps convenable la quantité de sulfite combiné (par comparaison avec un tube témoin contenant seulement la solution de sulfite.)

2° On peut séparer avec une grande précision les acides saturés des acides éthyléniques se combinant avec le sulfite de sodium. La précision ne dépend que de la facilité avec laquelle on peut isoler l'acide saturé d'une solution aqueuse de sulfite de sodium.

III. — **Dérivés sulfonés.** — Par cette méthode l'on peut obtenir des dérivés sulfonés d'acides éthyléniques.

Ces corps, très solubles, dans l'eau sont obtenus en précipitant les impuretés après réaction du sulfite de soude sur l'acide éthylénique par de l'acétate neutre de plomb. On filtre et alors on précipite le sel de plomb du dérivé sulfoné par du sous-acétate de

plomb. Ce précipité délayé dans l'eau est traité par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, la solution évaporée laisse cristalliser le dérivé sulfoné de l'acide éthylénique d'où l'on est parti.

Vu : *Le Président de thèse,*
E. BOURQUELOT.

Vu : *Le Directeur de l'Ecole,*
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

